

УДК 538.958+535.374:621.375.8

СПЕКТРОСКОПИЯ МЕЖКОНФИГУРАЦИОННЫХ 4f–5d-ПЕРЕХОДОВ ИОНОВ ЦЕРИЯ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ SrAlF_5

*А.Н. Юнусова, А.С. Низамутдинов, В.В. Семашко, А.К. Наумов,
С.Л. Кораблева, М.А. Марисов, С.А. Кирышева*

Аннотация

Работа посвящена исследованию межконфигурационных 4f–5d-переходов примесных цериевых центров в сегнетоэлектрическом кристалле SrAlF_5 , определению его спектрально-кинетических и усилительных характеристик. В условиях интенсивного ультрафиолетового излучения исследованы процессы соляризации (образования центров окраски) кристаллов SrAlF_5 , как активированных только ионами Ce^{3+} , так и дополнительно соактивированных ионами Yb^{3+} . Впервые зарегистрировано оптическое усиление в области 5d–4f-переходов ионов Ce^{3+} в кристаллах SrAlF_5 .

Ключевые слова: сегнетоэлектрики, 4f–5d-межконфигурационные переходы, фотохимические и спектрально-кинетические характеристики, оптическое усиление.

Введение

Известно, что основная причина, затрудняющая получение стимулированного ультрафиолетового (УФ) излучения на кристаллических материалах, активированных ионами Ce^{3+} , заключается в фотодинамических процессах (ФДП), индуцированных излучением накачки [1]. В результате ФДП происходит фотоионизация примесных ионов и в энергетических зонах матрицы-основы появляются свободные носители заряда, которые, будучи захвачены дефектами решетки, обуславливают соляризацию кристаллов – образуются центры окраски (ЦО). Полосы поглощения ЦО зачастую перекрываются с полосой люминесценции активаторных ионов и, таким образом, увеличивают порог возбуждения лазерной генерации или даже исключают саму ее возможность. Одним из эффективных способов борьбы с образованием ЦО является кристаллохимический метод, заключающийся в соактивации кристаллов ионами, создающими дополнительные каналы рекомбинации свободных носителей заряда [2]. Одним из таких соактиваторов может являться ион Yb^{3+} . В настоящей работе рассматриваются спектрально-кинетические характеристики и оптическое усиление кристаллов $\text{SrAlF}_5:\text{Ce}^{3+}$ и $\text{SrAlF}_5:\text{Ce}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$, обусловленные 4f–5d-переходами ионов Ce^{3+} . Демонстрируется уменьшение соляризации этих кристаллов при их соактивации ионами Yb^{3+} .

1. Техника эксперимента и приготовление образцов

Кристаллы SrAlF_5 являются эффективными лазерными средами инфракрасного (ИК) диапазона при их легировании трехвалентными ионами группы железа [3, 4]. Для трехвалентных ионов лантаноидов кристаллы SrAlF_5 не имеют

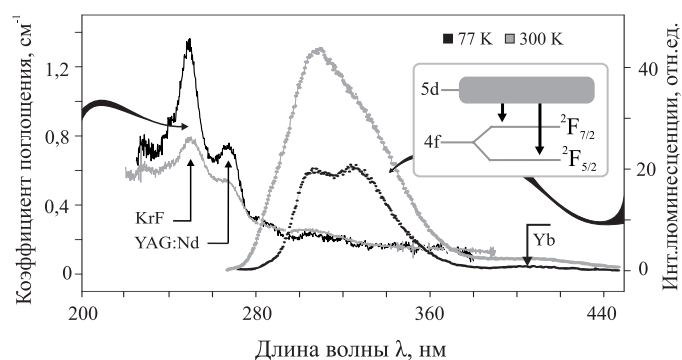


Рис. 1. Спектры поглощения и люминесценции кристалла $\text{SrAlF}_5:\text{Ce}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ при 300 К и при 77 К в π -поляризации

естественной катионной позиции, удовлетворяющей одновременно правилу Гольдшмидта и изовалентному характеру замещения. Поэтому, как и в случае кристаллов $\text{LiCAF}/\text{LiSAF}$, следует ожидать образования нескольких различных типов оптически неэквивалентных примесных центров [5]. Кристаллы SrAlF_5 , активированные ионами Ce^{3+} и Yb^{3+} , выращивались методом Бриджмена–Стокбаргера в НИЛ магнитной радиоспектроскопии и квантовой электроники Казанского университета. Концентрация ионов активаторов в исходных компонентах шихты составляла 0.5 ат. %. Образцы для исследований представляли собой полированные диски диаметра 7 мм и толщины 2 мм, обработанные таким образом, чтобы оптическая ось кристалла располагалась в плоскости диска. Спектры поглощения, люминесценции и наведенного излучением накачки поглощения исследуемых образцов регистрировались при комнатной температуре и температуре жидкого азота. Для регистрации спектров использовался спектрометр лабораторного изготовления на основе монохроматора МДР-23. Возбуждение люминесценции осуществлялось излучением четвертой гармоники лазера на основе YAG:Nd (266 нм). Такое же излучение использовалось для накачки образцов при проведении «pump-probe» экспериментов. Плотность энергии накачки составляла 0.8 Дж/см². В качестве источника зондирующего излучения использовался перестраиваемый лазер на красителе «Родамин 6Ж». Плотность энергии излучения зондирования выбиралась равной 5 мДж/см². Измерения усилительных характеристик образцов проводились для π -поляризованных излучений накачки и зондирования.

2. Результаты исследований

Спектры поглощения и люминесценции, зарегистрированные при температурах 300 К и 77 К, приведены на рис. 1. Спектр поглощения представляет собой суперпозицию более чем пяти широких спектральных полос, предсказываемых теорией кристаллического поля [6]. Это свидетельствует о наличии нескольких оптически неэквивалентных типов центров, однако сделать выводы об их числе до сих пор не представляется возможным. Положения полос в спектрах поглощения хорошо согласуются с длинами волн излучения промышленных лазеров, таких, как YAG:Nd (266 нм) и KrF (248 нм), которые могут быть использованы в качестве источников накачки. Зарегистрированный при комнатной температуре спектр люминесценции кристаллов $\text{SrAlF}_5:\text{Ce}^{3+}$ представляет собой также широкую несимметричную полосу с максимумом интенсивности на $\lambda = 309$ нм. При понижении температуры до $T = 77$ К в спектре разрешаются две полосы, локализованные

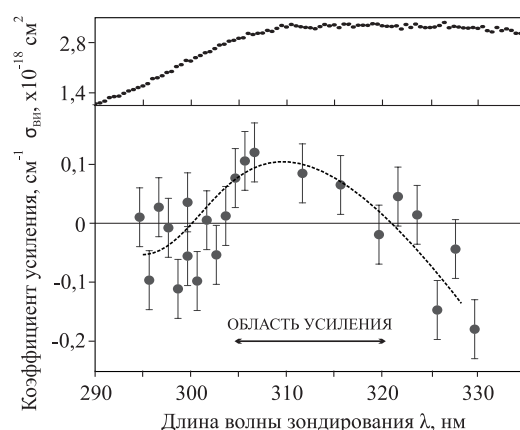


Рис. 2. Рассчитанное сечение вынужденных переходов при $T = 300$ К в π -поляризации σ_{BU} , $\times 10^{-18} \text{ см}^2$ (верхняя кривая); зависимость коэффициента усиления возбужденных образцов кристалла $\text{SrAlF}_5:\text{Ce}^{3+}$ от длины волны зондирующего излучения (нижняя кривая)

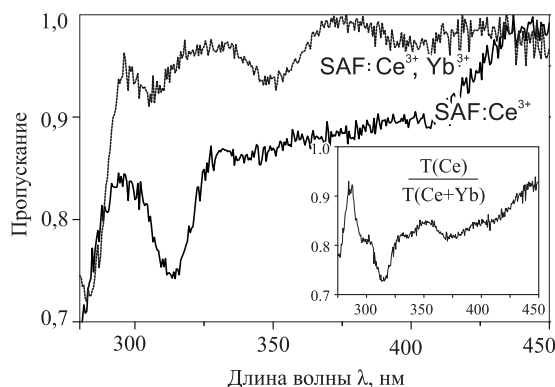


Рис. 3. Спектры пропускания кристаллов $\text{SrAlF}_5:\text{Ce}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ и $\text{SrAlF}_5:\text{Ce}^{3+}$ при комнатной температуре в π -поляризованном свете. На вставке – отношение спектра пропускания кристаллов $\text{SrAlF}_5:\text{Ce}^{3+}$ к спектрам $\text{SrAlF}_5:\text{Ce}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$, характеризующее антисолариационный эффект Yb

в области 306 и 324 нм, что соответствует излучательным переходам ионов Ce^{3+} с самого нижнего состояния 5d-конфигурации на мультиплеты $^2F_{5/2}$ и $^2F_{7/2}$ основной 4f-конфигурации. Наличие в спектре люминесценции только двух полос, по-видимому, свидетельствует о том, что люминесцирующим является только один из образующихся примесных центров. Широкая слабо выраженная полоса в области 400 нм обусловлена либо с 5d–4f-переходами ионов Yb^{2+} , либо переходами с переносом заряда от состояния 4fⁿ-конфигурации Yb на состояния лигандов [6]. Результаты исследования усилительных свойств кристалла $\text{SrAlF}_5:\text{Ce}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ представлены на рис. 2. На том же рисунке вверху приведена спектральная зависимость сечения вынужденных 5d–4f-переходов иона Ce^{3+} в кристалле SrAlF_5 , рассчитанная по формуле Фухтбауэра – Ладенбурга [7]. Эксперимент показал, что в области 302–320 нм наблюдается незначительное (около 0.1 см^{-1}) усиление зондирующего излучения. Начиная с длины волны 325 нм наблюдается наведенное интенсивным

излучением накачки поглощение, которое, по-видимому, связано с образованием короткоживущих ЦО.

С целью проверки эффективности подавления образования ЦО методом соактивации ионами Yb^{3+} были зарегистрированы спектры наведенного поглощения образцов $\text{SrAlF}_5:\text{Ce}^{3+}$, Yb^{3+} и $\text{SrAlF}_5:\text{Ce}^{3+}$ при воздействии излучения накачки с длиной волны $\lambda = 266$ нм и плотностью мощности 60 МВт/см^2 , результаты представлены на рис. 3. На вставке к рисунку представлена зависимость отношения спектра пропускания образца $\text{SrAlF}_5:\text{Ce}^{3+}$ к спектру пропусканию $\text{SrAlF}_5:\text{Ce}^{3+}$, Yb^{3+} . Данная кривая иллюстрирует антисоляризационный эффект соактивации ионами Yb^{3+} кристаллов $\text{SrAlF}_5:\text{Ce}^{3+}$, при этом максимум в области 310 нм связан с 4f–5d-переходами ионов Yb^{3+} . Образование долгоживущих ЦО (с временем жизни более минуты) в исследуемых образцах за все время проведения экспериментов зарегистрировано не было. Не наблюдалось также никакого изменения окраски кристаллов после длительного УФ-облучения.

Заключение

В работе впервые осуществлены комплексные исследования спектральных, фотохимических и усилительных характеристик кристаллов $\text{SrAlF}_5:\text{Ce}^{3+}$ и $\text{SrAlF}_5:\text{Ce}^{3+}$, Yb^{3+} . Зарегистрированное оптическое усиление в области 5d–4f-переходов ионов Ce^{3+} в этих кристаллах свидетельствует о возможности их применения в качестве новой активной среды УФ-диапазона, а их сегнетоэлектрические и нелинейные оптические свойства открывают дополнительные перспективы использования данного материала.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ НШ-5289.2010.2 и Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (ГК № П989 и № 02.740.11.0428).

Summary

A.N. Yunusova, A.S. Nizamutdinov, V.V. Semashko, A.K. Naumov, S.L. Korableva, M.A. Marisov, S.A. Kirysheva. Spectroscopy of Interconfiguration 4f–5d Transitions of Ce^{3+} Ions in Ferroelectric Crystals of SrAlF_5 .

The article deals with spectral-kinetic and optical amplification properties associated with 4f–5d transitions of Ce^{3+} ions in SrAlF_5 ferroelectric crystals. Solarization (color center formation) processes of SrAlF_5 single crystals doped by Ce^{3+} ions and double-doped by Ce^{3+} and Yb^{3+} ions under strong UV radiation were investigated. Optical amplification in 4f–5d transition range was observed for the first time.

Key words: ferroelectric materials, 4f–5d interconfigurational transitions, photochemical and spectral-kinetic properties, optical amplification.

Литература

1. Семашко В.В. Проблемы поиска новых твердотельных активных сред ультрафиолетового и вакуумно-ультрафиолетового диапазонов спектра: роль фотодинамических процессов // Физ. тверд. тела. – 2005. – Т. 47, № 5. – С. 1450–1454.
2. Semashko V.V., Dubinskii M.A., Abdulsabirov R.Yu., Korableva S.L., Naumov A.K., Nizamutdinov A.S., Zhuchkov M.S. Photodynamic nonlinear processes in UV solid state active media and approaches to improving material laser performance // Proc. SPIE of XI Feofilov Symp. On Spectroscopy of Crystals Activated by Rare-Earth and Transition Metal Ions (Kazan, Russia, Sep. 24–28, 2001). – 2001. – V. 4766. – P. 119–126.

3. *Jenssen H.P., Shui T.L.* Tunable-laser characteristics and spectroscopic properties of $\text{SrAlF}_5\text{:Cr}$ // J. Opt. Soc. Am. B. – 1986. – V. 3, No 1. – P. 115–118.
4. *Kolk E., Dorenbos E.P., van Eijk C.W.E., Vink A.P., Weil M., Chaminade J.P.* Luminescence excitation study of the higher energy states of Pr^{3+} and Mn^{2+} in SrAlF_5 , CaAlF_5 , and NaMgF_3 // J. Appl. Phys. – 2004. – V. 95, No 12. – P. 7867–7872.
5. *Abdulsabirov R.Yu., Dubinskii M.A., Korableva S.L., Naumov A.K., Semashko V.V., Stepanov V.G., Zhuchkov M.S.* Crystal Growth, EPR and site-selective laser spectroscopy of Gd^{3+} -activated LiCaAlF_6 single crystals // J. Luminescence. – 2001. – V. 94–95. – P. 113–117.
6. *Henderson E.W., Meehan J.P.* Optical properties of divalent rare earth ions in SrAlF_5 // J. Luminescence. – 1974. – V. 8, No 5. – P. 415–427.
7. *Каминский А.А.* Лазерные кристаллы. – М.: Наука, 1975. – 256 с.

Поступила в редакцию
22.12.09

Юнусова Азалия Назымовна – магистрант 2-го года обучения, инженер НИЛ МРС и КЭ Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: *AzalyU@ya.ru*

Низамутдинов Алексей Сергеевич – кандидат физико-математических наук, научный сотрудник НИЛ МРС и КЭ Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: *anizamutdinov@mail.ru*

Семашко Вадим Владимирович – доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник НИЛ МРС и КЭ Казанского (Приволжского) федерального университета.

Наумов Александр Кондратьевич – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник НИЛ МРС и КЭ Казанского (Приволжского) федерального университета.

Кorableва Стелла Леонидовна – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник НИЛ МРС и КЭ Казанского (Приволжского) федерального университета.

Марисов Михаил Александрович – аспирант физического факультета, младший научный сотрудник НИЛ МРС и КЭ Казанского (Приволжского) федерального университета.

Кирышева Софья Александровна – студент физического факультета, лаборант НИЛ МРС и КЭ Казанского (Приволжского) федерального университета.